

7. А.с. И102827 СССР.МКИ³ 021 В 1/02. Способ получения древесно-волокнуистой массы/В.В.Коротков, Н.А.Жуков, В.Д.Гельфанд и др.(СССР)/Открытия. Изобретения. - 1984. - № 26. - С.64.
8. А.с. И105318 СССР.МКИ³ В 29 j 5/00. Способ изготовления древесноволокнистых плит/В.В.Коротков, Г.К.Уткин, Г.В.Медведева и др.(СССР)/Открытия. Изобретения. - 1984. - № 28. - С.35.

ДК 547.281.1:674.815

Г.К.Капс, Г.К.Варес
(Таллинский политехнический
институт)

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТАХ

В настоящее время аналитические методы определения свободного формальдегида можно разделить на две основные группы: эмиссионный и перфораторный.

Эмиссионный метод [1,2] определения свободного формальдегида основан на изучении динамики выделения этого токсичного вещества из древесностружечных плит (ДСП) в атмосферу и тем самым имитирует реальные условия эксплуатации материала. Однако методика эксперимента предусматривает длительные испытания (до 10 сут). При этом воспроизводимость результатов часто неудовлетворительна, особенно при малых концентрациях свободного формальдегида.

Перфораторный метод [3] требует сравнительно мало времени (несколько часов) и отличается хорошей воспроизводимостью. Эмпирическая взаимосвязь между результатами, полученными при использовании перфораторного и эмиссионного методов, представлена в работе [4], но в литературе до сих пор не имеется данных о зависимости количества свободного формальдегида, выделяющегося из ДСП, от температуры и продолжительности эксперимента.

В настоящей работе объектом исследований была трехслойная ДСП плотностью 680 кг/м³, влажностью 8,5% и возрастом 1,5 м-ца. Плита изготовлена на основе смолы КФ-МТ с содержанием свободного формальдегида 0,3%, расходом смолы 126,4 кг/м³ плиты. Опре-

деление свободного формальдегида проводили перфораторным методом по стандарту рЭН 120 , в соответствии с которым удаление формальдегида из образцов ДСП осуществляется толуолом в течение 2 ч.

В данной работе для экстрагирования формальдегида, кроме толуола, использовались бензол и о-ксилол. Продолжительность опытов с этими экстрагентами составляла 12 ч. Концентрация водных растворов формальдегида определялась йодометрически.

Результаты экспериментов представлены в таблице, где приведено количество формальдегида, содержащегося в пробах, взятых через определенные промежутки времени. Полученные данные показывают, что количество выделяющегося из ДСП формальдегида зависит от температуры экстракции (рис. 1). При повышении температуры скорость выделения формальдегида увеличивается.

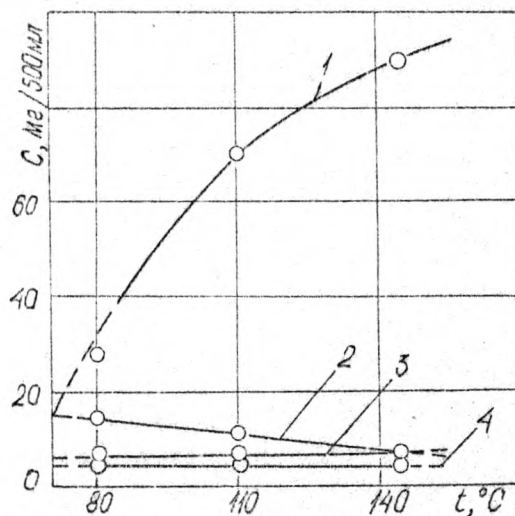


Рис. 1. Зависимость выделения формальдегида в перфораторе от температуры и продолжительности опыта 2(1), 4(2), 6(3) и 8 ч (4)

Так, установлено, что через следующие два часа после проведения эксперимента по стандарту выделяется дополнительно при температуре 80°C (экстракция бензолом) 47%, 110°C (экстракция толуолом) 15%, 144°C (экстракция о-ксилолом) 6% формальдегида.

Количество формальдегида в пробах, взятых с интервалом 2 ч, уменьшается и приближается к соответствующим величинам натуральной неосмоленной стружки. Выделение свободного формальдегида из смолы практически заканчивается при температуре 144°C через 8 ч экстрагирования, а при более низкой температуре этот процесс замедляется.

С целью более точного исследования скорости выделения формальдегида в перфораторе экстрагировали образцы ДСП в толуоле в течение 5 ч. Пробы брались с интервалом 0,5 и 1,0 ч. Полученные данные показали, что наибольшее количество формальдегида выделяется в первый час экстрагирования (72% от количества формальдегида, выделившегося при стандартном перфораторном опыте).

В таблице также приведены суммарные количества выделяющегося формальдегида C_k , пересчитанные на 100 г абсолютно сухой ДСП. Величина C_k показывает зависимость количества выделяющегося

Продолжительность опыта, ч	Содержание формальдегида C , мг/500 мл воды, при температуре, °C			Содержание формальдегида натуральной стружки C , мг/500 мл	Содержание формальдегида C_k ДСП, при температуре, °C		
	80	110	144		80	110	144
2	27,2	69,1	88,2	5,3	27,3	74,7	93,8
4	12,8	10,4	6,2	3,2	41,0	85,1	99,4
6	5,4	6,0	6,9	2,6	45,4	91,1	106,7
8	4,1	3,3	5,7	2,7	50,5	94,4	112,8
10	3,9	4,6	2,7	-	54,6	99,1	115,7
12	3,8	3,4	2,8	-	58,7	102,7	118,6
14	-	-	2,7	-	-	-	121,5

формальдегида от продолжительности эксперимента по перфораторному методу (рис.2). Как уже отмечалось выше, количество выделенного формальдегида зависит от температуры и возрастает по экспоненциальному закону с увеличением продолжительности экстрагирования. Выделение формальдегида можно описать эмпирическим уравнением

$$C_k = 0,0005 \tau^{0,45} \cdot t^{2,36},$$

где τ - время опыта, ч; t - температура, °C.

Таким образом, при температуре 144°C в течение 2 ч выделяется свободный формальдегид, содержащийся в плите. Дальней-

шее его выделение происходит вследствие частичной деструкции смолы при такой температуре. При температуре 110°C скорость выделения свободного формальдегида меньше, а процесс этот продолжается и после окончания стандартного эксперимента. При температуре 80°C выделение формальдегида из связующего может продолжаться долго.

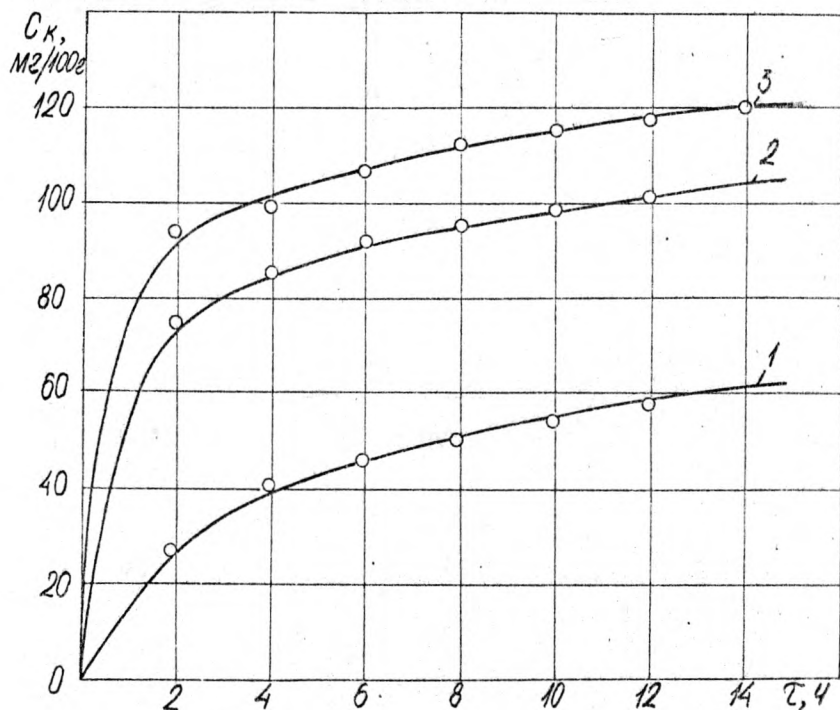


Рис.2. Зависимость выделения формальдегида от продолжительности перфораторного опыта при температурах 80°C (1), 110°C (2), и 144°C (3)

Эмиссия свободного формальдегида из этой же ДСП в окружающую среду (измерялась при помощи камеры КТК-800) составляла только 0,02% от содержания формальдегида в плите по перфораторному методу. Можно предположить, что свободный формальдегид присутствует в плитах в виде водного раствора, который находится в клеточных стенках древесины. Такой раствор содержит примерно 65% мономерного метиленгликоля, 28 димера и 7 три- и тетра-

мера [5]. Над таким раствором находится в состоянии динамического равновесия 0,02% газового формальдегида [6]. Важно отметить, что воздух над ДСП в эмиссионной камере при равновесном состоянии действительно содержал только 0,02% формальдегида от значения, полученного в перфораторе.

Выводы

1. Количество выделяющегося из ДСП формальдегида в перфораторе зависит от времени и температуры кипения экстрагента.
2. Для описания динамики выделения свободного формальдегида в перфораторе составлена математическая модель.
3. Свободный формальдегид, который определяется эмиссионным методом, существует в ДСП в виде равновесной паровой фазы в системе древесина - вода - моно- и полиметиленигликоль.

Литература

1. Myers G.E., Nagaoka M. Formaldehyde Emission: Methods of Measurement and Effects of Several Particleboard Variables // *Wood Science* 1981. - Vol. 13, N. 3. - P. 140-150.
2. Myers G.E., Nagaoka M. Emission of Formaldehyde by Particleboard: Effect of Ventilation Rate and Loading on Air-contamination Levels Forest Products Journal 1981. - Vol. 31, N. 7. - P. 39-41.
3. Roffaet E. Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harzstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen // *Holz-Zentralblatt*, 1975. - N. 111.
4. Barghoorn A.W. Herstell- und anwendungstechnische Massnahmen im Zusammenhang mit Formaldehyd bei Spanplatten // *Holz-Zentralblatt*, 1979. - N. 108.
5. Lebotlan D.J., Mechin B.G., Marlin G.J. Proton and Carbon-13 NMR Spectrometry of Formaldehyde in Water // *Analytical Chemistry*, 1983. - Vol. 55. - P. 587-591.
6. Moedritzer K., Van Wazer J.R. Equilibria between Cyclic and Linear Molecules in Aqueous Formaldehyde // *J. Phys. Chem.* 1966. - Vol. 70. - P. 2025-2029.